

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-213919

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C07D301/12
B01J 27/18
B01J 31/02
B01J 31/02
C07D303/04
C07D303/06
C07D303/14
C07D303/16
C07D303/20
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-047592

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 04.02.1992

(72)Inventor : TESHIGAHARA SATOSHI
KANO YOSHIKI

(54) EPOXIDIZATION OF ALICYCLIC OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an alicyclic epoxy compound useful as a monomer for optical resin, etc., in high yield by epoxidizing an alicyclic olefin in high conversion and selectivity using hydrogen peroxide as an oxidizing agent.

CONSTITUTION: An alicyclic olefin is made to react with hydrogen peroxide solution in the presence of a water-insoluble catalyst to obtain an alicyclic epoxy compound useful as a raw material for epoxy resin and an intermediate for organic chemicals and agricultural chemicals, etc. In the above process, tungstic acid and phosphoric acid compound used in the catalyst are dissolved in the hydrogen peroxide solution at an atomic ratio (W:P) of preferably 1:(2-0.05) before the reaction. Preferably, the tungstic acid is dissolved in the hydrogen peroxide solution, the solution is heat-treated at 40-90° C) and the phosphoric acid compound is introduced into the heat-treated solution. It is more advantageous for the production of the objective compound to dissolve an onium salt used as another catalyst in the above solvent and use the solution in the above reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-213919

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 301/12				
B 0 1 J 27/18		X 7038-4G		
31/02		X 7821-4G		
	1 0 2	X 7821-4G		
C 0 7 D 303/04				

審査請求 未請求 請求項の数3(全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-47592

(22) 出願日 平成4年(1992)2月4日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 勅使川原 聡志

三重県四日市市羽津中1丁目6-17

(72) 発明者 加納 芳明

三重県四日市市みゆきヶ丘二丁目1504-67

(54) 【発明の名称】 脂環式オレフィンのエポキシ化法

(57) 【要約】

【目的】 光学材料樹脂の原料モノマーとして有用な脂環式エポキシ化合物を高選択率かつ高転化率で製造する方法を提供する。

【構成】 脂環式オレフィン類のエポキシ化反応を、磷酸化合物とタングステン化合物を予め過酸化水素水に溶解した水溶液とオニウム塩を溶解した水不溶性溶媒を用いて行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】脂環式オレフィン類と過酸化水素水を水不溶性溶媒の存在下反応させて脂環式エポキシ化合物を製造する際に、予め触媒であるタングステン酸と磷酸化合物を過酸化水素水に溶解すること及びオニウム塩を水不溶性溶媒に溶解して使用することを特徴とする脂環式オレフィンのエポキシ化法。

【請求項2】使用する磷酸化合物とタングステン酸の配合比が、タングステン原子：磷原子で1：2～1：0.05である請求項1に記載の脂環式オレフィン類のエポキシ化法。

【請求項3】タングステン酸を過酸化水素に溶解させた際に、予め40℃～70℃で加熱処理したのち、反応に使用することを特徴とする請求項1に記載の脂環式オレフィン類のエポキシ化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、脂環式オレフィン類のエポキシ化法に関するものである。更に詳しくは、本発明は高収率、即ち高転化率且つ高選択率での脂環式オレフィン類のエポキシ化方法に関するものである。

【0002】脂環式オレフィン類のエポキシ化合物は、工業上極めて重要な化学製品である。

【0003】脂環式エポキシ化合物は、一般的なエポキシ樹脂の原料並びに有機化学薬品及び農業等の中間体としてのみならず、光学材料樹脂用モノマーとして有用である。

【0004】エポキシ基は熱またはイオン重合性を持ち、脂環基により、各種樹脂に対する溶解性は高いことから、各種の樹脂硬化剤として使用が可能である。また、光チオン触媒の使用により透明性樹脂の光硬化剤として使用できる。具体的には、インキ、塗料、フォトレジスト材料、各種基盤のハードコーティング剤等が挙げられる。

【0005】

【従来の技術】酸化剤として過酸化水素を用い、相間移動触媒の存在下、水不溶性溶媒との液-液二相系でエポキシ化反応を行う方法は、従来より知られている。

【0006】例えば、特開昭57-156475号公報には、特定元素の誘導体と相間移動触媒を併用する方法がある。しかし、この方法は大量のオレフィンを反応に供して実施するため、効率的でなく、比較的高濃度の過酸化水素(50%)を使用しているので取り扱いが困難である。

【0007】また、特開昭62-234550号公報にはタングステンのヘテロポリ酸の4級アンモニウム塩を触媒として用いる方法が開示されている。この方法では、反応を十分に進行させるには多量の触媒が必要であるうえに、触媒調製に煩雑な操作が必要である。

【0008】磷酸誘導体、タングステン誘導体、オニウ

ム塩の3成分からなる触媒を用いる相間移動触媒反応条件下での反応としては、例えばJ. Org. Chem. 483831(1983)に、タングステン酸塩と磷酸塩を過酸化水素中で酸性条件下で縮合させた後、エポキシ化反応が行われている。その際、タングステン酸塩に対して、過剰量のリン酸塩が添加されている。

【0009】J. Org. Chem. 53. 1533(1988)、特開昭59-108793号公報等には、パーオキソタングステン酸と磷酸から得られた縮合体のオニウム塩を調製し、触媒として使用している。しかし反応を十分に進行させるには、多量の触媒が必要であるうえに触媒の調製には、煩雑な操作が必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、脂環式オレフィン類を酸化剤として過酸化水素を用いて、高い転化率、高い選択率でエポキシ化して、脂環式エポキシ化合物を高収率で製造する方法を提供することにある。

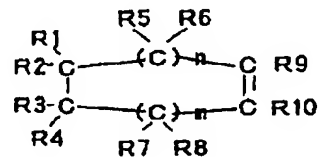
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、脂環式オレフィン類と過酸化水素水を水不溶性溶媒の存在下反応させて脂環式エポキシ化合物を製造する際に、予め触媒であるタングステン酸と磷酸化合物を過酸化水素水に溶解すること及びオニウム塩を水不溶性溶媒に溶解して使用することを特徴とする脂環式エポキシ化合物の製造方法に関する。以下に本発明について詳細を説明する。

【0012】本発明の方法において反応原料となる脂環式オレフィン類は、単環式または多環式の不飽和炭化水素基を有する化合物であり、一般式(I)～(III)

【0013】

【化1】



(I)

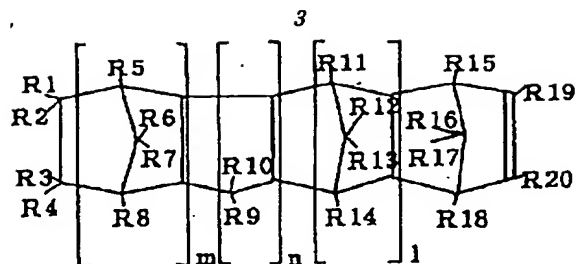
(式中、R₁～R₁₀は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。n、mは、0または正の整数であって、R₆～R₈が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0014】

【化2】

(3)

特開平5-213919

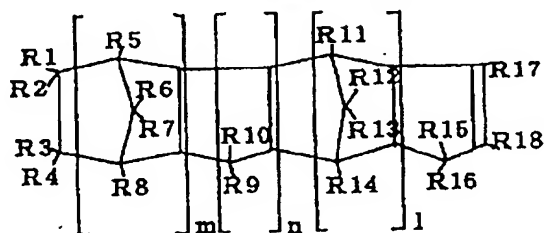


(I I)

* (式中、 $R_1 \sim R_{20}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n, m, l は、0 または正の整数であって、 $R_3 \sim R_{14}$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0015】

【化3】

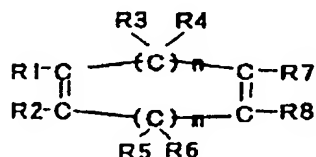


(I I I)

(式中、 $R_1 \sim R_{18}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n, m, l は、0 または正の整数であって、 $R_3 \sim R_{14}$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表される脂環式モノオレフィン類及び一般式 (I V) ~ (I V I)

【0016】

【化4】



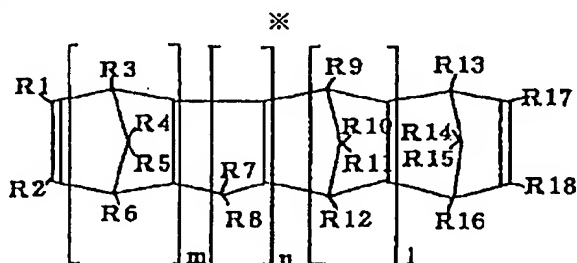
30

※ (I V)

(式中、 $R_1 \sim R_{18}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n, m, l は、0 または正の整数であって、 $R_3 \sim R_{14}$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0017】

【化5】



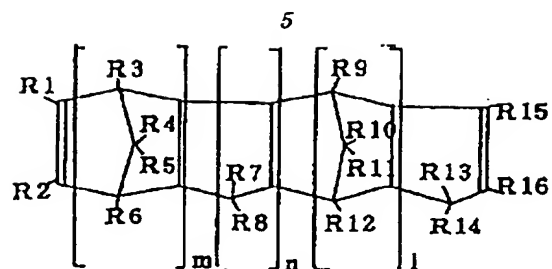
(V)

(式中、 $R_1 \sim R_{18}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n, m, l は、0 または正の整数であって、 $R_3 \sim R_{14}$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ

それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0018】

【化6】



(VI)

(式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n, m は、0 または正の整数であって、 $R_3 \sim R_{12}$ が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表される脂環式ジオレフィン類である。

【0019】前記一般式 (I) ~ (VI) における $R_1 \sim R_{16}$ は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、カルボキシ

10

20

6

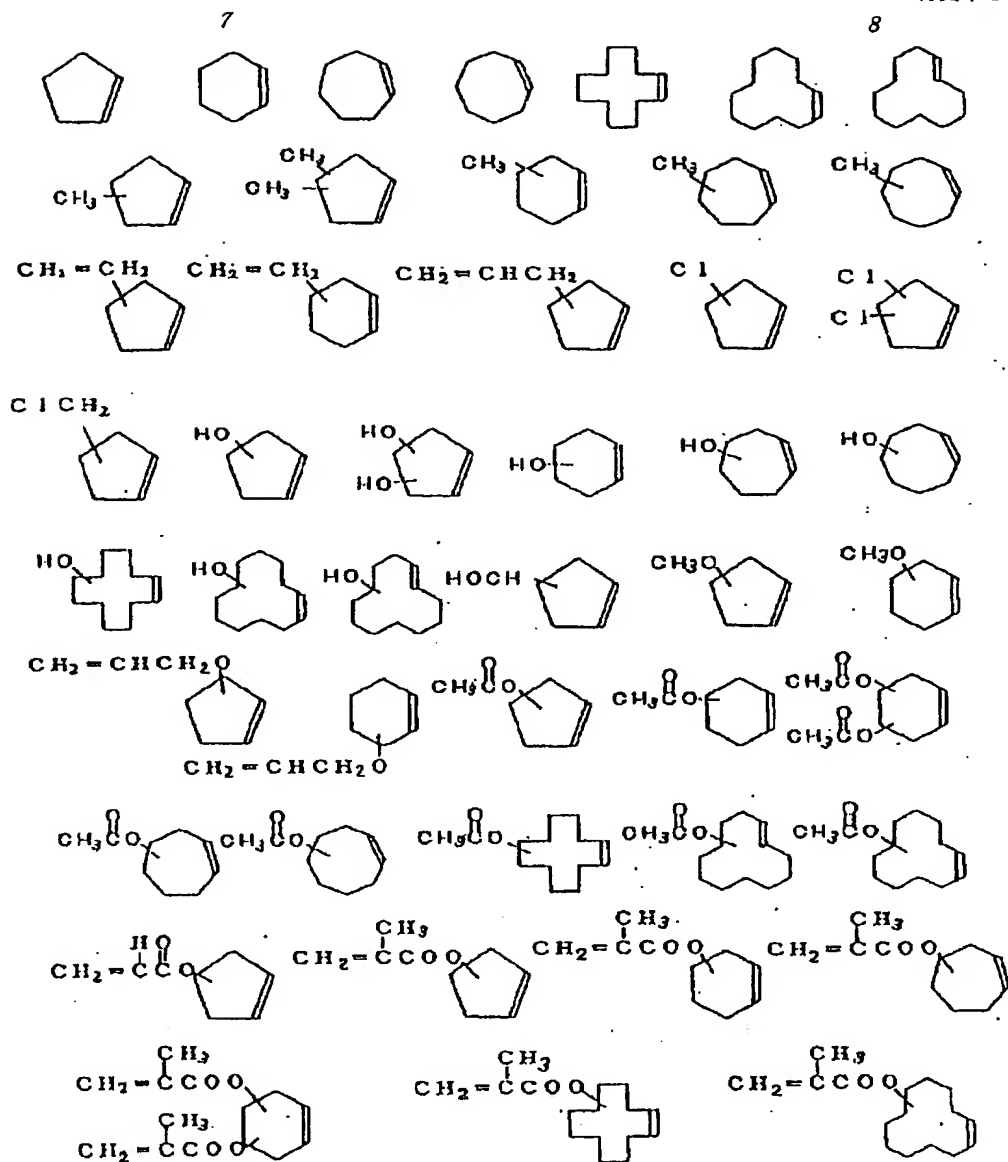
ル基、カルボキシエステル基、ハロゲン原子である。脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数 1-30 の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ステアシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。カルボニルオキシ基としては、アクロイルオキシ基、メタクロイルオキシ基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素等を挙げることができる。

【0020】一般式 (I) ~ (VI) で表される脂環式オレフィン及び脂環式ジオレフィン類の具体例の一部を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0021】一般式 (I) で表される化合物の具体例の一部としては以下の化合物が例示できる。

【0022】

【化7】



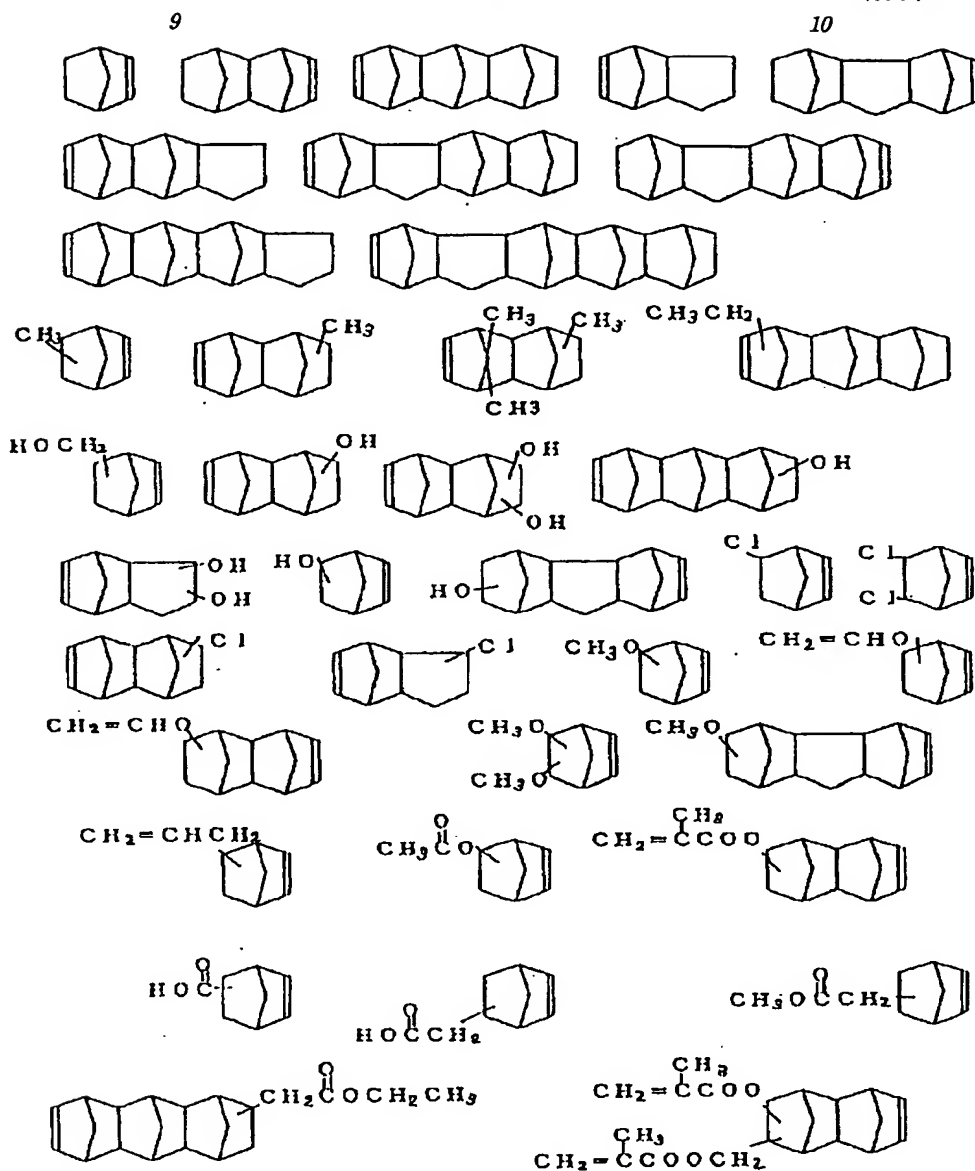
一般式 (I I) で表される化合物の具体例の一部として
は以下の化合物が例示できる。

【0023】

【化8】

(6)

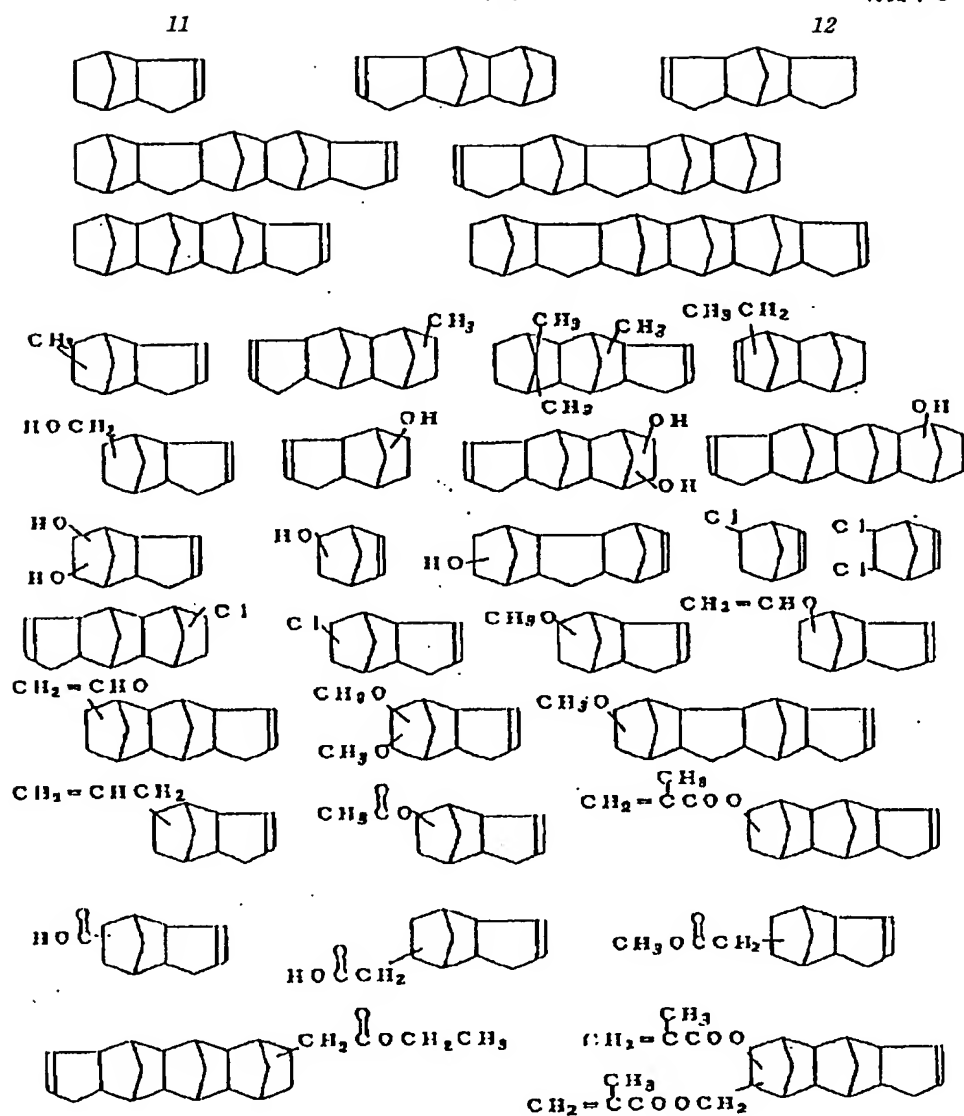
特開平5-213919



一般式 (I I I) で表される化合物の具体例の一部として
 以下に化合物が例示できる。

【0024】

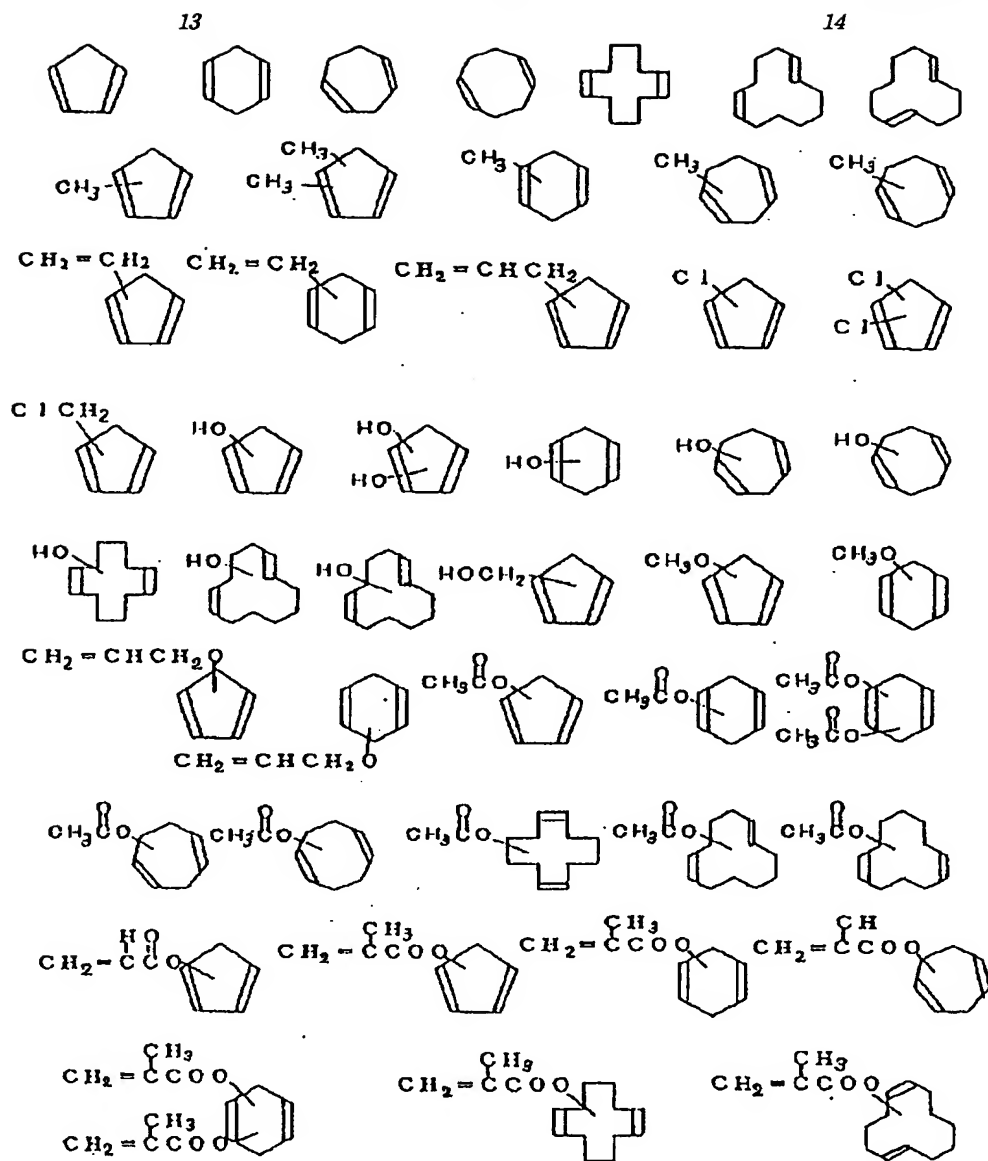
【化9】



一般式 (I V) で表される化合物の具体例の一部として
は以下の化合物が例示できる。

【0025】

【化10】



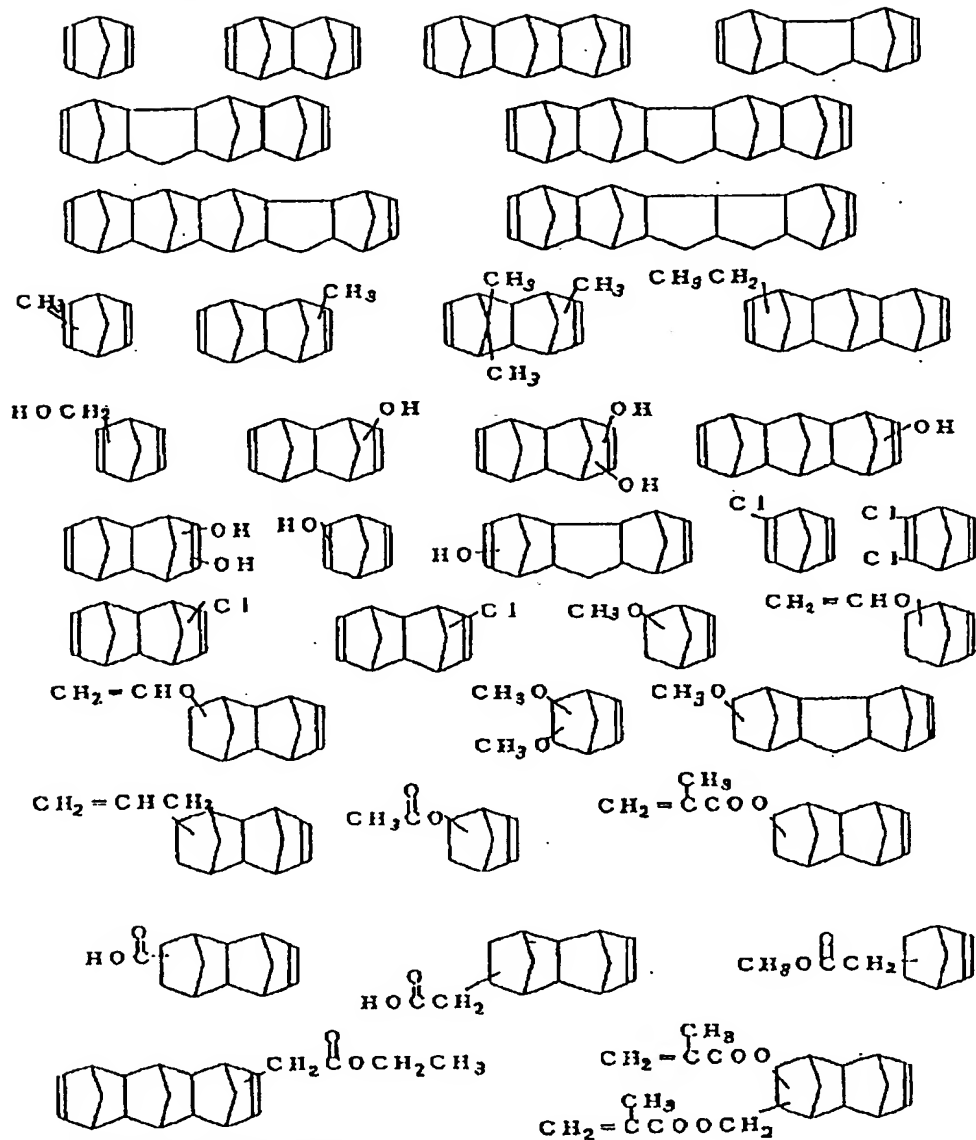
一般式 (V) で表される化合物の具体例の一部としては
以下の化合物が例示できる。

[0026]

[化11]

15

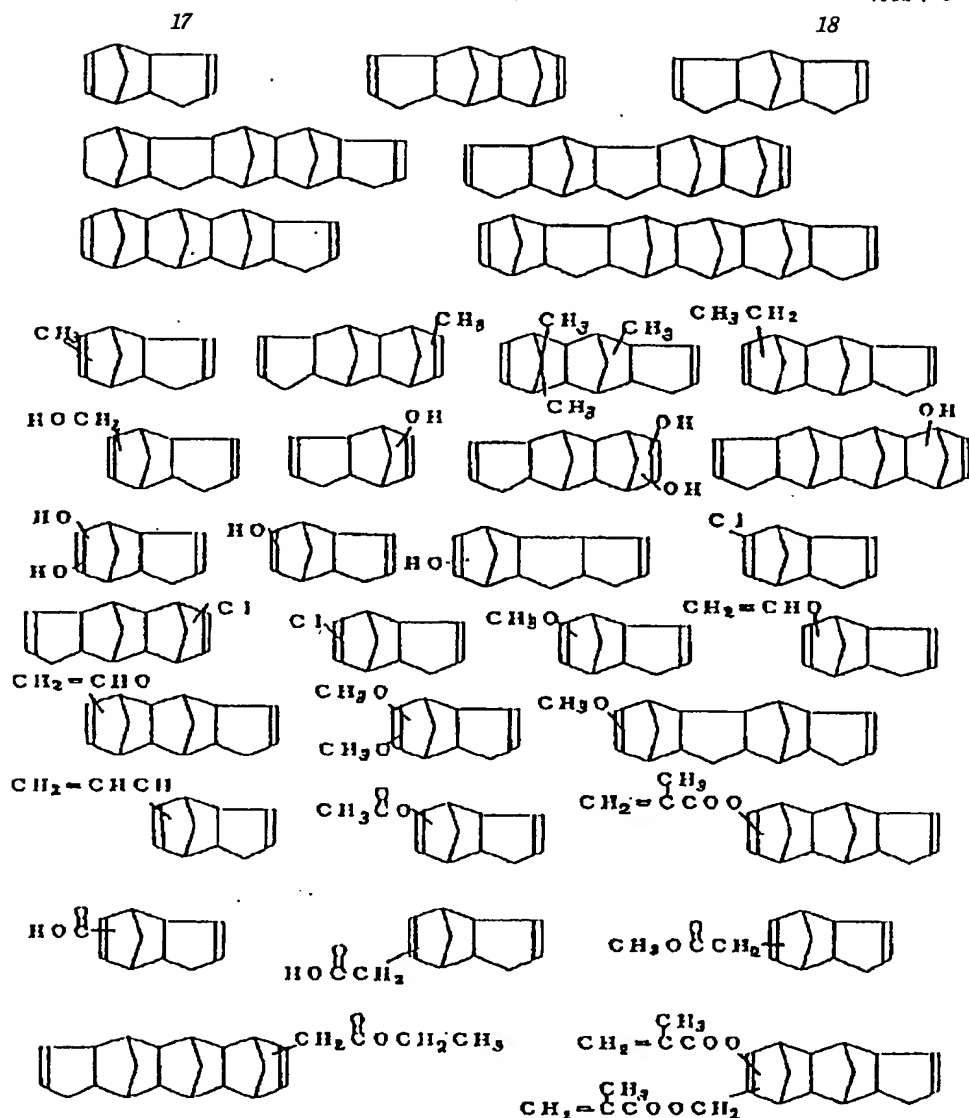
16



一般式 (V I) で表される化合物の具体例の一部としては以下の化合物が例示できる。

[0027]

[化12]



このような脂環式オレフィン類は公知の方法により合成できる。

【0028】本発明は、前記の化合物をエポキシ化して、対応する脂環式モノエポキシ化合物または脂環式ジエポキシ化合物を製造するものである。

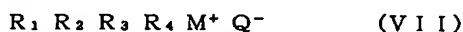
【0029】触媒は、タングステン酸と燐酸化合物の2成分から構成される。タングステン酸の使用量は、オレフィン1molに対して0.0001~0.5molであり、0.001~0.05molであることが特に好ましい。また、タングステン酸は、予め過酸化水素水に溶解して使用する。その際の過酸化水素量は、触媒1molに対して1~1000molであることが好ましい。燐酸化合物としては、亜リン酸、リン酸、ポリリン酸、ピロリン酸、ホスホン酸、燐酸エステル、P₂O₃、P₂O₅等が挙げられる。その使用量はタングステン酸1molに対して、燐原子での換算量で2~

0.05molであることが好ましい。

【0030】反応に使用される過酸化水素水は、市販され入手容易なものをそのまま用いることができる。その濃度は、例えば10~60%とすることができる。過酸化水素水の使用量は、オレフィン1molに対して、0.5~3molの範囲が好ましく、1.0~1.5molとすることが特に好ましい。

【0031】タングステン酸を溶解した過酸化水素水は、例えば40~70℃で、約1分~2時間加熱処理した後、燐酸化合物を導入することが好ましい。

【0032】使用されるオニウム塩は、一般式(VI)



(式中R₁~R₄は、炭素数1~30のアルキル基であり、それぞれ異なっても同一であってもよい。また一部が水素であってもよい。Mは窒素原子または燐原子

であり、 Q^- は Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、 OH^- 、 HSO_4^- 等の無機アニオンである。) で表される4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩である。4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラヘキシルアンモニウムクロライド、トリオクチルエチルアンモニウムクロライド、テトラデシルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、エチルピコリニウムクロライド、*n*-ブチルピコリニウムクロライド、エチルイミダゾリウムクロライド等を挙げる事ができる。

【0033】オニウム塩の使用量は、燐酸化合物の燐原子1molに対して2~10molであることが好ましい。

【0034】オニウム塩は、水不溶性溶媒に溶解してエポキシ化反応に供する。水不溶性溶媒としては、芳香族炭化水素、エステル化合物、ハロゲン化炭化水素等が挙げられる。芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン等、エステル化合物としては酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル等、ハロゲン化炭化水素としてはモノクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、モノプロモベンゼン等が挙げられる。溶媒の使用量は、脂環式オレフィン類1gあたり、1~20mlとすることが好ましい。

【0035】本発明のエポキシ化反応は、タングステン酸と燐酸化合物を溶解した過酸化水素水と、オニウム塩を溶解した水不溶性溶媒を用い不均一系で行えばよく、結果的に反応開始時に水相には過酸化水素とタングステン酸と燐酸化合物が溶解していて、水不溶性溶媒相にはオニウム塩と脂環式オレフィン類が溶解している条件を満たす方法であればよい。

【0036】具体的には、

①オニウム塩と一般式(I)~(VI)で表される脂環式オレフィンを溶解した水不溶性溶媒と、タングステン酸と燐酸化合物を溶解した過酸化水素水とを混合してエポキシ化反応を行う方法及び、

②オニウム塩を溶解した水不溶性溶媒とタングステン酸と燐酸化合物を溶解した過酸化水素水とを混合し、この混合液中に一般式(I)~(VI)で表される脂環式オレフィンをそのまま、または水不溶性溶媒で希釈した液を加えてエポキシ化する方法等を挙げる事ができる。

【0037】反応温度は、過酸化水素の自己分解速度が低く抑えられる温度範囲で有ればよく、例えば0~80℃の温度範囲が好ましい。

【0038】また、反応は常圧でもオートクレーブ中加圧下でおこなってもよい。

【0039】反応時間は、0.5~10時間とすることが適当である。

【0040】反応終了後は、有機相を分離し、更に水相中の有機成分の抽出を行った後、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の水溶液で洗浄することにより、残留過酸化物を分解し、アルカリ水溶液での中和処理、純水での洗浄を行うことが好ましい。次に溶媒減圧除去したのち、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素中に投入することにより、触媒および副生ポリマーを析出させ、ろ過により除去することができる。ろ液の濃縮により脂環式エポキシ誘導体の粗製品を回収することができる。

【0041】更に必要であれば、蒸留により高純度の製品を回収することができる。その際、可能な限り短時間で蒸留を行うことが好ましく、薄膜蒸留、フラッシュ蒸留等を用いることができる。

【0042】尚、原料である脂環式オレフィン類および得られるエポキシ誘導体の中には重合性が高い化合物があるため、エポキシ化反応中および後処理、蒸留工程において重合禁止剤を使用してもよい。但しエポキシ化反応中に重合禁止剤を添加する場合、触媒活性の低下を招くため、原料のオレフィン類に対して500ppm以下であることが好ましい。

【0043】重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ナフトール、*t*-ブチルハイドロキノン、*t*-ブチルカテコール等の安定剤を例示できる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、高選択率かつ高転化率でオレフィン類をエポキシ化することができる。

【0045】

【実施例】以下に実施例を示し本発明の効果を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】実施例1

冷却器、攪拌装置、温度計を付した200mlの四つ口フラスコに31%過酸化水素水12.0g (H_2O_2 換算で110.4mmol)、タングステン酸250mg (H_2WO_4 、1mmol)を仕込み、60℃で溶解させた。室温まで放冷後、85%リン酸62mgを加えた。これに、セチルピリジニウムクロライド120mgとヒドロキシジシクロペンタジエン13.6g (DCPD-OH、92mmol)をクロロホルム100mlに溶かした溶液を加え、30℃で1時間反応させた。

【0047】反応終了後、反応液から有機相を分液し、水相をジエチルエーテルで抽出操作を行ない、これを有機相に加えた。10重量%のチオ硫酸ナトリウム水溶液、5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液および純水で洗浄した後、ロータリーエバポレーターで低沸点成分を除去し、生成物を回収した。

【0048】反応液のガスクロ分析の結果、DCPD-

21

OHの転化率は、99.0mol%であり、エポキシ化物への選択率は、98.2mol%であった。

【0049】実施例2

85重量%のリン酸10mgを使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で行った。その結果、DCPD-OHの転化率は99.0mol%であり、エポキシ化物の選択率は98.9mol%であった。

【0050】実施例3

4級アンモニウム塩として、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド100mgを使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0051】その結果、DCPD-OHの転化率は98.6mol%であり、エポキシ化物への選択率は98.1mol%であった。

【0052】実施例4

DCPD-OHの代わりに、DCPDメタクリレート15.0g(92mmol)を使用し、重合禁止剤としてメトキシフェノール30mgを添加したこと以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0053】その結果、DCPDメタクリレートの転化率は、99.0mol%であり、エポキシ化物への選択率は98.6mol%であった。

【0054】実施例5

DCPDメタクリレートの代わりに、DCPDアクリレート14.1g(92mmol)を使用したこと以外は、実施例4と同様の方法で行った。

【0055】その結果、DCPDアクリレートの転化率は99.0mol%であり、エポキシ化物への選択率は97.3mol%であった。

【0056】実施例6

DCPD-OHの代わりにDCPD12.1g(92mmol)を使用し、31%過酸化水素水24.0g(H₂O₂換算で221mmol)を用いて、反応時間が3

22

時間であったこと以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0057】その結果、DCPDの転化率は100mol%であり、ジエポキシ化物への選択率は92.4mol%であった。

【0058】実施例7

タングステン酸と磷酸を溶解させた過酸化水素水溶液にセチルピリジニウムクロライドを溶解させたクロロホルム溶液を混合し、この混合液にオレフィンとしてDCPD-OHを滴下して反応を行った以外は、実施例1と同様の方法で行った。その結果、DCPD-OHの転化率は、96.6mol%であり、エポキシ化物への選択率は96.8mol%であった。

【0059】比較例1

磷酸を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法でおこなった。

【0060】その結果、DCPD-OHの転化率は、52.9mol%、エポキシ体への選択率は92.4mol%であった。

【0061】比較例2

タングステン酸の代わりに、モリブデン酸0.16gを使用し、24時間反応させたこと以外は、実施例1と同様の方法で行った。

【0062】その結果、DCPD-OHの転化率は、75.4mol%、エポキシ化物への選択率は、98.3mol%であった。

【0063】比較例3

タングステン酸、磷酸、セチルピリジニウムクロライド及びクロロホルムを混合し、この混合液に過酸化水素水を滴下して反応を行ったこと以外は、実施例1と同様の方法により反応を行った。その結果、DCPD-OHの転化率は、12mol%であり、エポキシ化物への選択率は、98.0mol%であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C07D 303/06

303/14

303/16

303/20

// C07B 61/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

300